

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-193313

(43)Date of publication of application : 23.08.1991

(51)Int.CI. B29C 39/02
B29C 39/38
// B29K105:32
B29L 11:00

(21)Application number : 01-330985

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 22.12.1989

(72)Inventor : FUKUSHIMA HIROSHI
MOTONAGA AKIRA
NAKAJIMA MIKITO
KUTSUKAKE YUSUKE

(54) MANUFACTURE OF PLASTIC LENS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the surface accuracy of a plastic lens and shorten the manufacturing time and increase the use cycle of a glass mold by a method wherein polymerization is completed by the irradiation of active energy rays after at least one cycle of pre-polymerization process consisting of the irradiation of active energy rays and the stoppage of the irradiation is executed.

CONSTITUTION: At least one cycle of pre-polymerization process consisting of the duration of the irradiation of active energy rays over monomer composition, which is poured in a mold consisting of two sheets of glass mold and gaskets, from one side or both sides of the mold and the duration of the stoppage of the irradiation for the relaxation of the stress developing due to the shrinkage on polymerization is performed. A lens having a few strain due to residual stress is obtained through one or more times of irradiation of active energy rays consisting of the duration of the irradiation of active energy rays, which brings the state of a comparatively few stress, and at least one duration of the stoppage of the irradiation. Normally, three or more cycles of the pre-polymerization process are preferably executed. By means of the above-mentioned method, the warpage at the central part of a concave lens can be checked, resulting in obtaining a lens having good surface accuracy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-193313

⑫ Int. Cl.⁵B 29 C 39/02
39/38

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月23日

6639-4F
6639-4F※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 プラスチックレンズの製造方法

⑮ 特 願 平1-330985

⑯ 出 願 平1(1989)12月22日

⑰ 発明者 福島 洋 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社内⑰ 発明者 元永 彰 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン
株式会社内⑰ 発明者 中島 幹人 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイユーエプソン株式
会社内

⑰ 出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑰ 出願人 セイユーエプソン株式
会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号⑲ 代理人 弁理士 若林 忠
最終頁に続く

明細書

短時間で製造する方法に関する。

1. 発明の名称

プラスチックレンズの製造方法

【従来の技術】

現在、一般的に使用されているプラスチックレンズとして、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートを原料としたCR-39レンズがある。このレンズの製造に際しては、20時間前後という非常に長い熱硬化時間を要する。そのため、型および重合炉を占有する時間が長く、非常に製造効率が悪かった。

この問題点を改良する目的で、光を利用した短時間硬化が可能なレンズ(特公昭63-5721)が開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

プラスチックレンズに使用する熱硬化もしくは光硬化樹脂は、モノマーまたはオリゴマー状態からポリマー化する時に、5~15%程度の体積収縮を示す。このとき、二枚のガラスマールドとガスケットの間に封入された樹脂は応力を生じる。熱硬化方法の場合、比較的に長い時間をかけ硬化するために、硬化時に分子内応力緩和が行われ、硬

2. 特許請求の範囲

1) 活性エネルギー線の照射により、または活性エネルギー線の照射と加熱処理とを併用してモノマーを重合させプラスチックレンズを製造する方法において、活性エネルギー線の照射と照射停止とからなる予備重合工程を少なくとも一回行なった後、活性エネルギー線の照射を行なって重合を完了させることを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。

2) 前記予備重合工程における活性エネルギー線の照射停止時間の少なくとも一つが1分間~60分間である請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はプラスチックレンズの製造方法に関する。特に硬化に伴なう残留応力歪の少ないプラスチックレンズを、活性エネルギー線の照射により

化後、ガラスモールドおよびガスケットより取りはずした樹型レンズ中の残留応力は小さい。これと比較すると、光硬化方法は短時間で硬化が可能であるというメリットはあるものの、硬化時間が短いために、硬化収縮に伴なう分子内応力緩和が不十分であり、レンズ内部に大きな残留応力歪が内在し、凹レンズを製造した場合、レンズの中心部が湾曲（レンズの曲率が設計上の曲率と異なってしまう現象）し、面精度が著しく低下するという現象が現われた。この湾曲は、型ガラスから脱型した後に加熱（アニール処理）して内部歪を取り除くとさらに著しいものとなった。この湾曲を抑えるために中心部を厚くし対処することは可能であるが、レンズのコバ厚も厚くなり、レンズ形状が好ましくないものになった。

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、活性エネルギー線の照射により、または活性エネルギー線の照射と加熱処理とを併用してモノマーを重合させプラスチックレンズを製造する方法において、活性エネルギー線

せた直交ニコル法により観察することができる。応力の全く発生していないレンズは、直交ニコル法で観察すると真黒になる。比較的小さい応力の発生したレンズでは、クロス状またはクロス状+円状の黒い部分が生じる。大きな応力の発生したレンズは、前記現象に、さらに同心円状の虹色模様が生じる。この現象と応力の強さとの関係は、 $A = B \times C \times D$ で説明される（A = 光路差、C = 光弹性定数、D = サンプルの厚さ、B = 応力）。C、Dは一定なので光路差Aは応力Bに比例する。したがって、応力が大きくなる程、光路差は大きくなる。光路差は、光の位相差であるから色を生じる。すなわち、直交ニコル法によるレンズの虹色の観測は、大きな応力を示すこととなる。

従ってレンズ製造時における一回分のエネルギー照射量は、直交ニコル法にて観察した際のクロス状+円状の黒い部分が生じるまでの重合度を与えるエネルギー量とすべきである。

このように直交ニコル法にて観察しながら、応力が比較的少ない状態まで活性エネルギー線を照

の照射と非照射停止とからなる予備重合工程を少なくとも一回行なった後、活性エネルギー線の照射を行なって重合を完了させることを特徴とするプラスチックレンズの製造方法である。

【作用】

本発明の方法を実施するに際しては、通常二枚のガラスモールドとガスケットから構成された樹型中に、モノマー（オリゴマーを含む、以下単に「モノマー」と略称する）組成物を注入した後、片面もしくは両面から活性エネルギー線を照射した後、重合収縮にて発生する応力を緩和するために照射停止時間を置くという予備重合工程を少なくとも一回実施する。活性エネルギー線の必要照射量は、モノマーの重合速度、重合開始剤や増感剤の量、活性エネルギー線強度、モノマーの液温、レンズ形状等により異なるため、一概には規定できないが、一回の照射量は硬化により発生する内部応力が比較的小さい状態になるようにするのが好ましい。

レンズ内の応力の発生状況は、偏光板を組み合

射し、次の照射開始までに1分間から80分間程度の照射停止時間（応力緩和時間）を少なくとも一度は配して一回以上活性エネルギー線を照射することにより、残留応力歪の少ないレンズが得られる。通常、このような活性エネルギー線の照射および照射停止からなる予備重合工程は、3回以上実施することが好ましいが、活性エネルギー線の照射-照射停止-再照射という単純な一回の予備重合工程を配することのみによって実施してもよい。通常、予備工程における活性エネルギー線の照射停止時間の累計は、1分～3時間程度であることが好ましいが、照射エネルギーが少ないと（発生する応力が小さい）場合には1分～20分間、照射エネルギーが大きな（発生応力が大きい）場合には10分～3時間の停止時間をとることが好ましい。照射停止時間の累計が短過ぎると、応力緩和が不十分となり、面精度の良好なプラスチックレンズを製造することができない。また、照射停止時間の累計が長過ぎる場合には、短時間にプラスチックレンズを製造するという本発明の目的が達

成できない。なお、本発明にいう活性エネルギー線の照射停止とは、完全に照射がなされないことだけを意味するのではなく、通常の照射時に比較して照射エネルギーを1/10未満に減することも包含する。

このような本発明の方法を採用することにより、凹レンズ中心部の湾曲を抑えることが可能となり、面精度の良いレンズが得られる。一方硬化に伴う応力歪を考慮せず、連続的に活性エネルギー線を照射した場合には、残留応力歪の大きなレンズとなり、面精度の悪いレンズとなる。

本発明での一回分のレンズ照射量は、前述したように一概には規定できないが、通常 $200\text{mJ/cm}^2 \sim 30,000\text{mJ/cm}^2$ である。

活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、通常用いられる波長 $2000\text{~}8000\text{nm}$ のものを用いることができ、光源としては公知のケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、フェージョンランプ等が適用できる。

型、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルなどの分子間水素引抜き型等の光開始剤が使用可能である。また光増感剤としてジメチルアミノエタノールなどのアミン類を用いると光重合速度が向上する。また、有機過酸化物等の熱触媒も併用できる。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、モノマーには種々の酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、ブルーイング染料などの各種添加剤を添加してもよい。

[実施例]

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

評価法

- (1) 残留応力の観察、東芝歪検査器SVP-100によりレンズの残留応力を観察した。
- (2) レンズ中心部の湾曲：レンズ中心部の湾曲状態を肉眼により観察を行い、下記ランクに分類した。

また、本発明の方法は、上述の紫外線以外に、公知のX線、電子線、可視光線等の活性エネルギー線を照射する重合硬化方法に適用することが可能である。

本発明で使用するモノマーは、単官能または多官能の反応基を有するもので、例えば脂肪族、環族、芳香族アルコールのアクリレートもしくはメタクリレート、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート等、分子内に1つまたは2つ以上のラジカル重合性二重結合を有する化合物が使用可能である。

また、活性エネルギー線の照射後に、重合を完結するために、加熱処理することは、活性エネルギー線の照射後のレンズの応力状態が比較的小さい状態であれば何ら問題はない。

本発明に用いる光開始剤としては、ベンゾインブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシアセトフェノンなどの分子内結合開裂

A：まったく湾曲がない。（設計時の曲率と成形レンズの曲率の差が0～1%）

B：やや湾曲している。（差が1～3%）

C：若干湾曲している。（差が3～5%）

D：湾曲している。（差が5～10%）

E：著しく湾曲している。（差が10～20%）

F：使用できない。（差が20%以上）

実施例 1

ジアリリデンペンタエリスリット1モルと2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルを反応させて得られた分子量444、粘度4.4ボイス、ガードナー色数2～3の反応生成物100重量部に、ベンゾフェノン1重量部およびジメチルアミノエタノール1重量部を添加してなるモノマー組成物を、鏡面仕上げした外径80mm、曲率386mmと外径80mm、曲率65mmガラスを中心の厚みを1.5mmの凹レンズとなるよう組み合せ、周囲をポリ塩化ビニル製ガスケットで囲み、このモールド型中に注入した。

次いで、予備重合工程としてモールド型の両面

10cmの距離から2KWの高圧水銀灯により、10秒照射、2分照射停止という間欠的照射を15回繰り返した後、さらに10秒照射して重合を完結させ、型よりレンズを脱型した。このレンズを前記評価法で評価し、その結果を第1表に示した。さらに、110℃、1時間のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行ない、その結果を第1表に示した。

比較例1

実施例1と同一のモノマー組成物とモールド型を使用し、硬化方法を下記内容に変更しレンズを成形した。モールド型の両面10cmの距離から2KWの高圧水銀灯により、3分間連続して照射を行った。型より脱型したレンズを前記評価法で評価し、その結果を第1表に示した。

さらに、110℃1時間のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行い、その結果を第1表に示した。

実施例2

キシリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシ

を第1表に示した。さらに、110℃、1時間のアニール処理を行なったレンズについて同様な評価を行ない、その結果を第1表に示した。

比較例2

実施例2で使用したモノマー組成物を用い、比較例1と同様な連続紫外線照射による硬化方法でレンズの成形を行った。このレンズを前記評価法で評価し、その結果を第1表に示した。

さらに、110℃1時間のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行い、その結果を第1表に示した。

実施例4

イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキエチルメタクリレートとをモル比1:2で反応させた化合物40重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（東亜合成化学工業製）アロニックスM-245”35重量部、ヘキサンジオールジアクリレート25重量部、2,4,6-トリメチルベンジルジフェニルfosfatinオキサイド0.05重量部、セーブルバーオキシソブチレート0.03

プロピルメタクリレートとをモル比1:2で反応させた化合物60重量部、ベンジルメタクリレート20重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート20重量部、ベンゾフェノン0.5重量部、トリフェニルホスフィン0.1重量部、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン0.01重量部を混合し、モノマー組成物を調製した。このモノマー組成物を、実施例1と同一のモールド型に注入し、実施例1と同様な間欠照射による硬化方法でレンズを成形した。このレンズを前記評価法で評価し、その結果を第1表に示した。さらに、110℃、1時間のアニールを行なったレンズについて同様な評価を行い、その結果を第1表に示した。

実施例3

実施例2で使用したモノマー組成物を用い、予備重合工程を10秒間の照射、10分間の照射停止という間欠的照射を15回繰り返した後、さらに30秒照射して重合を完結させ、型よりレンズを脱型した。このレンズを前記評価法で評価し、その結果

重量部、2(2-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.02重量部を混合し、モノマー組成物を調製した。このモノマー組成物を実施例1と同一のモールド型に注入した。

次いで予備重合工程としてモールド型の両面20cmの距離から3KWのメタルハライドランプにより、1対のランプ間を2m/minの速度で通過させた。通過後20分間、室温で放置した。その後、連続して、1分間、前記ランプで照射を行ない、ガラス型をはすさずに110℃で1時間硬化を行ない重合を完結させた。脱型後、このレンズを前記評価法で評価し、その結果を第1表に示した。

さらに、120℃1時間のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行ない、その結果を第1表に示した。

比較例3

実施例3と同一の組成物を実施例1と同一のモールド型に注入し、硬化方法を下記内容に変更した。モールド型の両面20cmの距離から3KWのメタルハライドランプにより1分間連続して照射

を行ない、ガラス型をはずさず 110℃で 1 時間硬化を行なった。脱型したレンズを前記評価法で評価し、その結果を第 1 表に示した。

さらに、実施例 4 と同一のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。

実施例 5

トリレンジイソシアネート（商品名コロネット T-80、日本ポリウレタン社製）と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートをモル比 1 : 2 で反応させた化合物 40 重量部、2,4,6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート 20 重量部、2,2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)-ブロバン 20 重量部、トリシクロ(5.2.1.0)デカニルメタクリレート 20 重量部、メチルフェニルグリオキシレート 0.1 重量部、セーブルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.1 重量部、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール 0.02 重量部からなるモノマー組成物を、実施例 1 と同一のモールド型に注入した。

次いで予備重合工程としてモールドの両面 20cm 距離から 3 KW フュージョンランプ(Vバルブ)により、30秒照射、8 分間照射停止という間欠的照射を 5 回繰り返し、さらに 1 分間照射して重合を完結させ、型よりレンズを脱型した。このレンズを前記評価法で評価し、その結果を第 1 表に示した。

さらに、実施例 3 と同一のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。

比較例 4

実施例 5 と同一の組成物を実施例 1 と同一モールド型に注入し、硬化方法を下記内容に変更した。モールドの両面 20cm 距離から 3 KW の、フュージョンランプ(Vバルブ)により、3 分間連続して照射を行なった。脱型したレンズを前記評価法で評価し、その結果を第 1 表に示した。

さらに、実施例 4 と同一のアニールを行なったレンズについて、同様な評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。

[発明の効果]

本発明によれば、短時間光硬化レンズでの欠点であった面精度の改善が著しい。これによって、プラスチックレンズの製造時間が短縮され、ガラス型の使用サイクルが増加し、ガラス型の必要個数を減らすことが可能となった。さらに、生産スペースを削減でき、生産コストの低減への貢献度は極めて高い。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
セイコーエプソン株式会社
代理人 弁理士 若林忠

| | 残留応力の観察 | | レンズ中心部の湾曲 | |
|-------|---------------|---------------|-----------|-------|
| | アニール前 | アニール後 | アニール前 | アニール後 |
| 実施例 1 | クロス状の黒色 | クロス状の黒色 | B | C |
| 2 | クロス状と外周に円状の黒色 | 同上 | B | B |
| 3 | クロス状の黒色 | クロス状の黒色 | A | A |
| 4 | 全体的に黒色 | 全体的に黒色 | A | A |
| 5 | クロス状の黒色 | クロス状の黒色 | A | B |
| 比較例 1 | クロス状の黒色と虹色模様 | クロス状の黒色 | D | F |
| 2 | 同上 | クロス状と外周に円状の黒色 | D | E |
| 3 | 同上 | 同上 | C | D |
| 4 | 同上 | 同上 | D | E |

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

// B 29 K 105:32
B 29 L 11:00

4F

⑦発明者 杏掛 祐輔 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内